

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No. 2-31673

Publication Date: July 16, 1990

Application No. 58-97330

Application Date: May 31, 1983

Laid-Open No. 59-222381

Laid-Open Date: December 14, 1984

Applicant: Mitsubishi Paper Mills Ltd.

Title: Recording Medium for Inkjet Printing

Claim 1

A recording medium for inkjet printing, comprising:

a substrate; and

an ink receiving layer provided on the substrate, the ink receiving layer constituted by two or more of different pigment layers, wherein:

an outermost layer of the ink receiving layer contains substantially thermoplastic organic polymer particles; and

a second layer adjacent to the outermost layer is formed by an inorganic pigment layer with a large ink absorbing capacity.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平2-31673

⑤ Int. Cl.⁵B 41 M 5/00
D 21 H 19/44

識別記号

B

庁内整理番号

7915-2H

⑭公告 平成2年(1990)7月16日

7003-4L D 21 H 1/28

発明の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 インクジェット用記録媒体

⑯特 願 昭58-97330

⑮公 開 昭59-222381

⑰出 願 昭58(1983)5月31日

⑱昭59(1984)12月14日

⑲発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町一丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑳出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

審 査 官 原 健 司

1

2

⑳特許請求の範囲

1 支持体上に、2層以上の異なる顔料層から成るインク受理層を設けたインクジェット用記録媒体に於いて、該インク受理層の最表層が実質的に熱可塑性有機高分子微粒子から成り、該最表層に隣接する第2層がインク吸収容量の大なる無機顔料層よりなることを特徴とするインクジェット用記録媒体。

2 インク受理層のインク吸収容量が4 ml/ml以上である特許請求の範囲第一項記載のインクジェット用記録媒体。

発明の詳細な説明

本発明はインクの微小液滴を飛翔させて、文字、画像を形成するインクジェット記録方式を使い、インク吸収能力、色再現性、耐候性、光沢等に優れた記録画像を得る記録媒体に関するものである。

近年、インクジェット記録方式は、高速、高解像度、低騒音であり、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きい等の特徴として、漢字をはじめ、種々の図形情報のハードコピー、その他多くの用途に於いて、急速に普及している。

特に各種のインク液が使えること及び記録パターンの融通性が大きいことを利用して、コンピューター端末等のカラーハードコピーを得る手段として注目されている。更に多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、作成部数が少ない場合

には通常の製版方式によるより安価なことからインクジェット記録方式を多色印刷やカラー写真印刷用の分野にまで応用する試みがなされている。

5 一般に、インクジェット記録方式としては、荷電制御方式、電界制御方式等の加圧振動型、対向電極との間の電圧によって静電的に加速噴出する静電加速型、圧力パルスによってインクを押し出すオンデマンドタイプの圧力パルス型、或いは超音波の振動によりミストを発生させるインクミスト方式等があるが、いづれにしても液状のインク滴を記録用媒体に付着させて記録画像を得るものである。

15 一般の印刷に使用される上質紙やコート紙、紙、写真用紙のベースとして使用されるバライタ紙やレジンコート紙及びオーバーヘッドプロジェクター等の光透過型記録媒体として使用される透明高分子フィルム等はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、装置の一部に触れたり、取扱い者が触れたり、連続して排出されたシートが重なったりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れたり、流れたりなどして鮮明な画像を得ることは困難である。したがって、従来の水性インクをもつては、25 これらの記録媒体に鮮明なインクジェット記録をすることは実用上不可能であつた。揮発性の高い油性インクを使用すれば、画像の乾燥は早くなるので上記の欠点はないが、臭気、有害性等の点で

好ましくない。

そこで、インクジェット記録方式によつて記録するときには、インク、特に水性インクの吸収性が良く、記録用媒体に付着したインク滴が速やかにインク受理層中に吸収され、見掛上乾いた状態になること、更に吸収されたインクドットの径が必要以上に大きくならないこと等が記録用媒体に要求される。更にコンピューター端末のプリンターやプロッターとして各種カラーハードコピーが得られるようになると、オーバーヘッドプロジェクター等の光投影タイプの記録媒体としても使えるような透明フィルム上にインクジェット画像が得られるものとか、写真印画紙やコート紙に多色印刷をした場合の如く耐候性の良い、光沢のある表面を持つインクジェット記録媒体が要求されるようになった。

一般にインク吸収性のあるインク受理層はインクを吸収し保持するための空隙を多く有する必要がある、そのため当然空隙の多いインク受理層は、空気との界面を多く有し、表面もミクロな凹凸を多く有することになり、光を乱反射し、透過を防げるため、光沢が出にくく、また不透明になる。更に空隙に浸透したインクに光が到達しにくくなるため画像の色が白っぽくなり、色再現性や色濃度が低下する。

本発明は、耐候性を改良した鮮明なインクジェット記録画像を記録媒体上に作成する方法を種々検討した結果成されたもので、支持体上に主としてインクを吸収し包容する能力の高い顔料からなる第2層を設け、更にその上に溶剤を付与するか又は加熱することによつて溶解又は融解して被膜化する。実質的に熱可塑性有機高分子微粒子からなる最表層を設け、これらの層をインク受理層としてインクジェット装置によつてインクを噴射し、インク受理層に記録画像を形成したのち、最表層の熱可塑性有機高分子を被膜化することによつて、耐水性、耐光性に優れた記録媒体を提供するものである。

以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する支持体としては、ポリエステル、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン等の透明なフィルム、あるいは、これらに白色顔

料を充填し、あるいは微細な発泡によつて白色化したフィルムや合成紙、更に一般紙、コート紙、バライタ紙、レジンコート紙及び金属箱等の不透明なシート状物質等が用いられる。紙層中やフィルム層中に充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、タルク、等、通常填料や塗料用顔料及び練り込み等で使用される多くのものが使用可能である。これら支持体の厚みについても特に制限はないが、通常 $10\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ のものが多く使用される。又、該フィルムとインク受理層の接着を改善するため、コロナ放電処理、火炎処理等の接着性を改善する一般的処理や、下引層を設けることも可能である。この場合の下引層としては通常ゼラチン、ニトロセルロース等の樹脂層が主として用いられる。

支持体上に設けられるインク受理層は、主としてインクを吸収し保持する能力の大きい、比表面積の大きな顔料を接着剤と共に塗布した第2層と、微粒状の熱可塑性有機高分子を主顔料とし、適量の接着剤を加えて塗布乾燥した最表層とから構成される。

第2層に用いられる吸収能力の大きな顔料としては、軽質炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、合成アルミナ、酸化亜鉛及び合成シリカ等があり、特にこれらの一次粒子を凝集させて、平均粒径 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ の2次凝集粒子とした顔料が好ましい。

最表層に用いられる微粒状の熱可塑性有機高分子の組成としては例えば、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリクロルスチレン等のポリモノビニル芳香族、ポリ塩化ビニル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等のポリオレフィン及びポリハロオレフィン類、ポリメタクリレート、ポリクロルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の α 、 β -エチレン性不飽和酸のエステル類等及びこれらの共重合体である。

本発明に使用される微粒状の熱可塑性有機高分子は、好ましくは一種またはそれ以上のビニル単量体からエマルジョン重合をしてつくつたいわゆるスラリー状のプラスチックピグメントやその乾燥物及び固体状のプラスチックを各種手段によつ

5

て粉碎した微粉末や微粒状に成形した粉末等として得られる。これら熱可塑性有機高分子微粒子の大きさとしては通常直径 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の微粒子状とすることでインク受理層にインクを吸収するに必要な空隙を構成することが出来る。

本発明ではこれら無機顔料や有機微粒子を主顔料とし、それに通常顔料に対して2部～30部、好ましくは5部～20部程度の接着剤を混ぜて水又は適当な溶媒に分散し塗料として、前記支持体上に

順次塗布、乾燥してインク受理層とする。
インク受理層中に使用される接着剤としては、例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系接着剤等が用いられる。又、カチオン変性をした澱粉やポリビニルアルコール更に窒素含有各種カチオン性樹脂等を併用することも可能である。

更に、必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤等を適宜配合することは何ら差し支えない。

塗工機としては、一般に顔料塗被紙の製造に用いられているような、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラツシユコーター、カーテンコーター、チャンプレックスコーター、パーコーター、グラビアコーター等いづれも適用出来る。

塗布後の乾燥は、通常の乾燥方法例えばガスヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で乾燥して、塗布層を作る。その際該塗布層に加えられる温度が使用している熱可塑性有機高分子微粒子の融点以下であることが

6

必要である。該有機顔料の融点より高い温度に該塗布層が達するような乾燥をすると該有機顔料の融着、被膜化が進み、インク受理層の重要な要素であるインク吸収性を低下させることになる。

各々の塗層は1回に必要な量を設けてもよいし、又2回以上重ね塗りすることによつて必要な適性を持たせることも可能であるが本発明にとって重要なことは、主として無機顔料からなる高吸収容量の該2層を設け、その上に隣接して、主として有機高分子顔料からなる最表層を設けることである。

第2層の塗抹量は無機顔料の比表面積によつて異なるが通常 $10\text{ g/m}^2\sim 50\text{ g/m}^2$ 好ましくは $15\text{ g/m}^2\sim 40\text{ g/m}^2$ とすることで吸収容量を大きくすることが必要である。その上に設ける最表層の有機高分子顔料の塗抹量は $5\text{ g/m}^2\sim 30\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $8\text{ g/m}^2\sim 25\text{ g/m}^2$ であるが、有機顔料粒子自体はインクを吸収せずこの層の吸収容量は粒子間隙のみであるのであまり大きくすることは出来ない。

本発明に於いて第2層又は最表層のインク吸収容量とは、多層の単位面積当りのインク保持能力を指す訳であるが、二層構造に作成してしまつてからでは測定することが出来ない。そこで各層のインク吸収容量を測定する場合は次の方法による。ポリエステルフィルムの表面をコロナ放電処理によつて親水化し、コロナ処理面に上記各層を別々に、実際に構成する塗抹量になるように塗布し、実際に製造する場合と同じように必要ならスーパーカレンダー掛けをしたものをテストピースとする。

各々のテストピースの大きさ(面積)を正確に測定し、 20°C のエチレングリコール液に30秒間浸せし引上げて後表面についている余剰のエチレングリコールをろ紙で吸取り、直ちに重量を測定して、エチレングリコールの比重をI、IIとして単位面積当りの吸収容量を計算し、インク吸収容量とする。これらの値は層中の顔料の比表面積や、形状及び塗層の塗抹量によつて決定される要素である。本発明ではこのようにして測定した第2層の吸収容量が 1 ml/m^2 以上、好ましくは 3 ml/m^2 以上であることが必要であり、最表層も含めたインク受理層としての吸収容量が 3 ml/m^2 以上好ましくは $4\text{ ml/m}^2\sim 60\text{ ml/m}^2$ とすることが望まし

い。

本発明でインク受理層中にインクを付与する方法、つまりインクジェット記録装置としては、加圧振動型、静電加速型、圧力パルス型等各種方式のものが開発されているが、要はインク液を微小な滴又はミストにして飛翔させ、記録媒体上の所定の位置に付着出来るものであれば、その方式、インク液の種類等に特に制限はない。ただし、使用するインク液中の着色染料は、水溶性の直接染料、酸性染料及び塩基性染料等が一般に使用に適している。

最表層の役割は飛翔し、最表層に付着したインクを、直ちに吸収しインク包容能力の高い第2層に一部あるいは全部を受け渡すことと、インクジェット記録後、適当な手段によつて被膜化し、記録画像を水や光から保護することである。

支持体上に、無機顔料の第2層及び熱可塑性有機高分子微粒子からなるインク受理層を設け、該インク受理層にインクジェット記録装置で文字や画像を記録したままの状態では、インク受理層が空隙を沢山有しているために画像は白っぽく不透明である。

本発明ではこのインクジェット記録画像を持つインク受理層の最表層の熱可塑性有機高分子を、溶解、又は融解し被膜化して耐水性の透明な層に変化させる工程が必要である。

最表層を被膜化する方法としては、熱可塑性有機高分子の溶媒を付与して溶解させたり、熱を加えて融解被膜化する方法がある。

熱を加えるに際して熱可塑性有機高分子の融点を下げる物質、特に可塑剤をあらかじめ付与しておいて加熱することは被膜形成に有利である。

これら溶媒や可塑剤をインク受理層の最表層に付与する方法としては、溶媒や可塑剤を塗布装置によつて直接塗布したり、スプレーによつて付着させたり、浴に浸せきする方法、エマルジョンとして塗層形成時に配合しておく方法、インクジェット記録時又は後に専用に設けたノズルから溶媒や可塑剤を噴射し、インク受理層に付着させる方法、溶媒や可塑剤を内包するマイクロカプセルをあらかじめインク受理層に含有させておき、インクジェット記録後に加圧等適当な手段によつてマイクロカプセルを破壊し内容物の溶媒や可塑剤を放出させる方法、更に、これらのマイクロカプセル

ルを塗布した別のシートと塗布面を対向させて加圧しマイクロカプセルを破壊して内容物をインク受理層に転写する方法等がある。溶媒を付与するとインク受理層の最表層の熱可塑性有機高分子微粒子は溶解し被膜化する。また熱可塑性有機高分子の融点以上に加熱すれば最表層は熔融し被膜化する、この際熱可塑性高分子の弾性率、ガラス転移点を低下させる物質や熔融粘度を減少させる物質をあらかじめ付与しておくか、外から付与してから加熱処理することは、被膜化を容易にする上から望ましい。この場合に使用される物質は比較的揮発性の小さい液体で、特に熱可塑性高分子の可塑剤が適している。

更に、通常熱可塑性樹脂に使われるような紫外線吸収剤、酸化防止剤、離形剤、光安定剤等をインク受理層に含有させておいたり、溶媒や可塑剤と共に付与することは、形成された熱可塑性高分子皮膜の劣化を防ぎ、更にインクジェット画像の染料の耐候性を向上させるために望ましい。

本発明で熱可塑性有機高分子を溶媒で溶解し被膜化する方法を使う場合の溶媒としては、使用している水に溶けない熱可塑性有機高分子微粒子を溶かし、少なくともその表面を流動性にしてお互いに接着させその界面を減少させる効果のある有機溶剤を指す。代表的な例としてはガソリン、ベンジン、石油ナフサ等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、クロロホルム、四塩化炭素、三塩化エチレン、一臭化ベンゼン、二塩化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アミルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、メチルアミルアルコール、ベンジルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルシロキシル、等のケトン類、酢酸エステル類、酪酸エステル類、プロピオン酸エステル類、辛酸エステル類、乳酸ブチル、乳酸-イソプロピル、乳酸エチル、オキシプロピオン酸-エチル、マレイン酸ジエチル等のアルコールエテル類、アセト酢酸エチル、

ビルビン酸エチル等のケトンエステル類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ジエチルカービトール、ジエチルルーセロソルブ、ブチルエーテル等のエーテル類、アセトニルメタノール、ジアセトンアルコール、ジヒドロキシルアセトン、ビルビルアルコール等のケトンアルコール類、イソプロピルセロソルブ、カービトール、グリシドール、セロソルブ、グリコールエーテル、ベンジルセロソルブ、ブチルカービトール、ブチルセロソルブ、メチルカービトール、メチルセロソルブ、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、アセタールエーテル、アセトニルメタノールエチルエーテル、メチルエトオキシエチルエーテル等のケトンエーテル類、酢酸ブチルカービトール、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸カービトール、酢酸セロソルブ、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルカービトール、酢酸メチルセロソルブ等のエステルエーテル類等がある。或はこれらの混合物を溶媒として使うことも出来、乾燥速度等を調節する必要のあるときは混合物を使うのも有効である。

また加熱によつて熱可塑性有機高分子を被膜化する際、ガラス転移点や熔融粘度をさげる物質を付与する場合には、比較的揮発性の小さい液体で、高分子物質に添加してその弾性率、ガラス転移点を低下すると共に、熔融粘度を減少して加温した場合の変形を容易にする物質であり、主として有機酸エステル類、リン酸エステル類、スルホン酸エステル及びアマイド、脂肪族エステル類、ポリエステル類、エポキシ系可塑剤、含塩素可塑剤等がある。特にフタル酸エステル類は有効であり、代表的な例としては、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジヘブチルフタレート (DHP)、ジ-n-オクチルフタレート (DnOP)、ジイソオクチルフタレート (DIOP)、ジ-(2-エチルヘキシル)-フタレート (DOP)、ジノニルフタレート (DNP)、ジソデシルフタレート (DIDP)、ジトリデシルフタレート (DTDP)、ジアリルフタレート (DAP)、ブチルベンジルフタレート (BBP)、ジシクロヘキシルフタレート (DCHP)、ジ-(2-エチルヘキシル)-テトラヒドロフタレート (DOTP) 等があげられる。

更に、液状の紫外線吸収剤や光安定剤、酸化防止剤等を使うことも可能である。

本発明で溶媒又は可塑剤を付与する場合に、これらを内包するマイクロカプセルを使用する方法では、マイクロカプセルは一般的に下記の方法で作られる。

すなわち溶剤及び/又は可塑剤を内包するマイクロカプセルとは、水及び溶剤及び/又は可塑剤の双方に不溶な高分子物質よりなる、溶剤及び/又は可塑剤を内包する $1\mu m$ ~数十 μm の微小粒子である。壁材としてはゼラチン-アラビアゴムの如きポリカチオンとポリアニオンの組合せによるものや、ポリイソシアネート-ポリアミン、尿素-ホルマリン、メラミン-ホルマリンの如き縮合系組成物の組合せによるもの等が用いられる。

このようなマイクロカプセルの製造方法としては、コアセルベーション法、界面重合法、インサイチュ法 (in situ法) などがある。

コアセルベーション法はコロイドの相分離現象を利用したカプセル化法でポリカチオンコロイドとポリアニオンコロイドの電気的相互作用による方法である (米国特許第2800457号、同2800458号明細書等)。界面重合法は、分散媒体とその中に分散した芯物質の双方に異なる種類のモノマーをそれぞれ含有させ、両者の界面、即ち芯物質の表面において重合または縮合を行なわせてポリマーのマイクロカプセル壁膜を形成させる方法である (特公昭42-446号、同42-2882号、同42-2883号公報、米国特許第3287154号、英国特許第950443号、同第1046409号明細書等)。in situ法は芯物質の内側のみから或いは外側のみから膜材料のモノマーおよび重合触媒を供給し、反応が芯物質の表面で起るような条件を設定して重合又は縮合を行ない、生成したポリマーをマイクロカプセルの壁膜とする方法である (特公昭36-9168号、同47-23165号、特開昭48-57892号、同51-9079号公報等)。この他にも液中硬化被覆法 (オリフィス法)、液中乾燥法、融解分散冷却法等化学的方法、物理化学的方法及び機械的物理学的方法が知られている。

マイクロカプセルを破壊する手段としては、面又はロールニツブ間で加圧する方法、加熱してカプセル膜を破裂、熔融する方法、光照射でマイクロカプセル膜を劣化させ、内包物を放出させる方

法等がある。加熱する方法としては熱した金属板や金属ロールに圧着させたり、電気ヒーターや赤外ランプ等の輻射熱による方法、及び熱風など特にその手段に制限はない。その際表面を平滑に成形するために透明なプラスチックフィルム等を当てておいて加熱圧着することも有効である。

この様にして形成された、支持体上に高吸収容量の第2層を設けその上に熱可塑性有機高分子微粒子よりなる最表層を設けたインク受理層にインクジェット記録後、該最表層を上記いづれかの方法で被膜化した記録媒体は記録画像の鮮明さ、色再現性及び色濃度の点で優れ、耐水性、耐光性の優れた光沢のあるインクジェット記録画像媒体となる。

本発明で支持体として透明な高分子フィルムや、半透明なシートを使用した態様では、光透過性がよいため第2原図として優れている。

また、支持体として白色顔料を塗抹したコート紙や不透明合成紙更にバライタ紙及びレジンコート紙等高級印刷用紙や写真用支持体等を用いた場合は、インクジェット画像は不透明な支持体上に光沢のある皮膜として得られ、色再現性、色濃度、解像度の優れた強光沢画像を提供する記録用媒体として優れている。

更に支持体として写真業会で知られている絹目、微粒面等の表面を持つものを使用すれば、それに相当する面として得られ、また、インク受理層を皮膜化する時に、型付面に圧着すればそれに相当する型付表面を持つインクジェット記録画像とすることも出来る。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び％は重量部及び重量％を意味する。

実施例 1

コロナ処理をした75 μ mのポリエステルフィルムに無機顔料として湿式法合成シリカ（日本シリカ社製ニツブシールNS）40部、接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）5部、及び水155部よりなる塗料を調成し、固形分9g/ m^2 になるように塗布、乾燥したものを第2層とした。この第2層のインク吸収容量は7ml/ m^2 であつた。更に、熱可塑性有機高分子微粒子としてポリスチレンプラスチックビグメント（モン

サント社製LYTRON RX-1259）50部、接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製PVA105）5部及び水95部から成る塗料を調成し、上記第2層の上に固形分で5g/ m^2 になるように最表層を塗布、乾燥した。第2層及び最表層を加えたインク受理層のインク吸収容量は10ml/ m^2 であつた。これを記録媒体としてインクジェット装置によつて文字を記録し、その後m-キシレンをスプレーして吹付け風乾した。記録媒体は解像性の良い文字を記録した半透明な記録媒体となつた。これを第2原図としてジアソコピーをしたところ、地肌のきれいな複写をとることが出来た。

実施例 2

(1) 有機溶剤を内包するマイクロカプセル分散液は次の如く作成した。

スチレン無水マレイン酸共重合体を少量の水酸化ナトリウムと共に溶解したPH4.0の5%水溶液100部中に80部のトルエンを乳化し平均粒径を8 \sim 9 μ mとした。

メラミン10部、37%ホルムアルデヒド水溶液25部、水65部を水酸化ナトリウムでPH9とし、60 $^{\circ}$ Cに加熱したところ、15分で透明となり、メラミン-ホルマリン初期縮合物が得られた、この初期縮合物を乳化液に加え、液温を60 $^{\circ}$ Cとし、攪拌を続けたところ、30分でカプセルの生成が確認されたので、室温まで冷却した。得られたマイクロカプセルの平均粒径は9 \sim 10 μ mであり固型分濃度は約45%であつた。

(2) 接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製PVA117）5部、無機顔料として軽質炭酸カルシウム（白石工業製、ユニバー70）50部及び水95部からなる塗料を調成し、厚さ150 μ mの合成紙（王子油化製ユボ）の片面に20g/ m^2 になるように塗布、乾燥して、第2層とした。この第2層のインク吸収容量は11ml/ m^2 であつた。

(3) 別途上記(1)で作成したマイクロカプセル分散液50部、熱可塑性有機高分子微粒子として平均粒径0.8 μ mのメチルメタクリレート乳化重合物（濃度48%）を100部、接着剤としてスチレン-ブタジエン共重合ラテックス2部及び水を加えて濃度40%の塗布液を調成し、上記(2)で作成した第2層の上に、固型分塗布量10g/ m^2 になる

ように塗布乾燥して記録媒体とした。この記録媒体のインク受理層の吸収容量は $18\text{ml}/\text{m}^2$ であった。

- (4) この様にして作成した記録媒体にカラーインクジェット装置で水性インクを用いて画像を記録した後、 $50\text{kg}/\text{cm}$ のニツプロール圧をかけたところ、最表層中のマイクロカプセルが破壊され、メチルメタクリレートのプラスチックビグメントを溶解し透明な被膜となつたため、カラー画像の色彩が鮮明になり、水をかけても流れない記録媒体となつた。

実施例 3

- (1) 接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）10部、無機顔料として合成シリカ（富士デビソン社製 サイロイド620）50部及び水200部よりなる塗布液を作成した。

原紙の裏面に透明ポリエチレン層を設け、表面にチタンを含有したポリエチレン層を設けコロナ処理をした写真用支持体上に、上記塗布液を固形分で $24\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥して第2層とした。この第2層のインク吸収容量は $19\text{ml}/\text{m}^2$ であった。

- (2) 接着剤としてポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA117）5部、熱可塑性有機高分子微粒子としてL-8801（旭ダウ製ポリスチレンプラスチックビグメント）50部及び水95部よりなる塗布液を作成し、上記(1)で作成した第2層の上に、固形分で $15\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥して記録媒体とした。

- (3) この記録媒体にカラーインクジェット装置で画像を記録したところ、インクは直ちに吸収され白っぽい画像となつた。

この画像面に酢酸エチル100部に紫外線吸収剤1部を溶解しスプレーで吹付けたところ、最表層のプラスチックビグメントが溶解被膜化したため画像の色は鮮明になり、耐水性、耐光性に優れた記録画像を持つ記録媒体が得られた。

実施例 4

実施例3の(2)までで得られた記録媒体にカラーインクジェット装置で画像を記録するまでは実施例3と全く同じものを用い、この画像面にDOP

（ジ（2-エチルヘキシル）フタレート）80部に液状光安定剤を20部を加えた液を $5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、 105°C の熱風をあてたところ、プラスチックビグメントは熔融被膜化して光沢のある面を得た。

この記録媒体の画像は耐水性、耐光性に優れ、色の鮮明な光沢のある記録表面を持っているため、写真に似た記録媒体が得られた。

実施例 5

- (1) 可塑剤を内包するマイクロカプセル分散液は次の如く作成した。

10%エチレン-無水マレイン酸共重合体水溶液100部に水200部、尿素10部、レゾルシン1部を溶解し、20%水酸化ナトリウム水溶液にてPH3.5に調整した。この中にジ（2-エチルヘキシル）フタレート（DOP）200部を加え乳化分散して $15\mu\text{m}$ とした。ついで37%ホルムアルデヒド水溶液26部を加えた後、系の温度を 55°C として3時間反応させたのち冷却し、可塑剤を含むマイクロカプセル分散液を得た。

得られたマイクロカプセルの平均粒径は $15\mu\text{m}$ であり固型分濃度は約40%であった。

- (2) 上記(1)で作成したマイクロカプセル分散液100部及び10%に溶解したポリビニルアルコール溶液40部をよく混ぜた塗布液を作り、コロナ処理をした厚さ $50\mu\text{m}$ の透明なポリエステルフィルムに、固型分で $10\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥したものを上葉シートとした。

- (3) 実施例3の(2)までで得られた記録媒体にカラーインクジェット装置で画像を記録するまでは実施例3と全く同じものを用い、この記録画像面と上記(2)で作成した上葉シートの塗布面を対向させて重ね、 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えて密着した。上葉シートのマイクロカプセルは破壊され内容物がインク受理層転写されたので上葉シートを剥離し、表面温度 110°C の粗面ロールに押し付けたところ、プラスチックビグメントは溶解し、粗面ロールと同じ表面を持つ艶消し表面を持つ被膜となつた。

色濃度、色再現性に優れ、耐水性耐光性の良好な艶消表面を持つ写真に似た記録媒体となつた。